



# COAL MINING WASTE: AN ALTERNATIVE FOR THE DESIGN OF METAKAOLINITE-BASED ECO-EFFICIENT CEMENTS

**Moisés FRÍAS**

Doctor en Química. Instituto de ciencias de la construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC).  
mfrias@ietcc.csic.es

**Laura CANEDA-MARTÍNEZ**

Graduada en Química. Instituto de ciencias de la construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC).laura.caneda@ietcc.csic.es

**Rosario GARCÍA**

Doctora en Química. Universidad Autónoma de Madrid. (CSIC-UAM Unidad asociada Geomateriales). rosario.garcia@uam.es

**Raquel VIGIL DE LA VILLA**

Doctora en Química. Universidad Autónoma de Madrid. (CSIC-UAM Unidad asociada Geomateriales). raquel.vigil@uam.es

**Sagrario MARTÍNEZ-RAMÍREZ**

Doctora en Química. Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC).  
sagrario@iem.cfmac.csic.es

**Lucía FERNÁNDEZ-CARRASCO**

Doctora en Química. Universidad Politécnica de Cataluña. lucia.fernandez@upc.edu

**Íñigo VEGAS**

Doctor en Ingeniería Industrial. Tecnalia. inigo.vegas@tecnalia.com

**María Isabel SÁNCHEZ DE ROJAS**

Doctora en Química. Instituto de ciencias de la construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC).  
srojas@ietcc.csic.es

## ABSTRACT

*Clay-based materials of kaolinitic nature have been attracting attention as raw material for metakaolinite production and its subsequent use as supplementary cementitious material.*

*However, exploitation of kaolinite deposits implies a serious environmental and landscape impact, which has prompted an interest in the search for alternative sources.*

*In this work coal mining waste is proposed as raw material for the production of recycled metakaolinite, which would improve the sustainability and the cost of the process, encouraging at the same time the reuse of waste and therefore promoting a circular economy. To this end, the suitability of the waste as supplementary cementitious material was evaluated in a lime/waste system, finding a pozzolanic activity comparable to that exhibited by commercial metakaolinite. Accordingly, pastes and mortar specimens were prepared where 20 and 50% of cement was replaced by coal mining waste, and their mechanical and physical properties were measured. Additionally, an assessment of their resistance against 10% CO<sub>2</sub> exposure was conducted.*

## **RESUMEN**

*Los materiales arcillosos de naturaleza caolinítica han despertado un gran interés en los últimos tiempos como materia prima para la producción de metacaolinita y su posterior uso como adición puzolánica al cemento. No obstante, la explotación de yacimientos de caolinita lleva asociada un importante impacto medioambiental y paisajístico, lo que ha impulsado la búsqueda de fuentes alternativas para su obtención.*

*En este trabajo se propone la reutilización de residuos industriales procedentes de la minería del carbón para la producción de metacaolinita reciclada. De esta forma se mejoraría la sostenibilidad y el coste del proceso, fomentando al mismo tiempo el reciclaje de residuos y contribuyendo a la Economía Circular. Con este objetivo, se ha evaluado la aptitud del residuo como adición puzolánica en un sistema residuo/cal, encontrándose para el mismo una actividad puzolánica comparable a la mostrada por metacaolinitas comerciales. A continuación se ha estudiado el efecto de la adición del residuo sobre las propiedades físicas y mecánicas en pastas y morteros con sustituciones parciales de cemento del 20 y 50 %. Finalmente, se han investigado la resistencia de estos materiales frente a un ambiente de 10% de CO<sub>2</sub>.*

**Palabras clave:** *residuo de la minería del carbón, adiciones minerales, metacaolinita, actividad puzolánica, cementos mezcla, resistencia a compresión, durabilidad, carbonatación.*

## **1. INTRODUCCIÓN**

El uso de adiciones minerales se encuentra ampliamente extendido en la industria del cemento ya que conlleva importantes ventajas medioambientales, técnicas y económicas. El empleo de arcillas calcinadas de naturaleza metacaolinítica resulta de gran interés como alternativa a las adiciones convencionales, debido a su gran disponibilidad y calidad como puzolana.

Sin embargo, el alto coste ambiental, paisajístico y económico ligado a la explotación de yacimientos de caolinita (precursora de la metacaolinita) hacen que el uso de este material se encuentre menos extendido. Una opción para superar dichos inconvenientes podría encontrarse en la producción de metacaolinita a partir del reciclaje de residuos industriales de base caolinita, lo cual reduciría los costes del proceso y promovería la reutilización de residuos,



fomentando así los principios de la Economía Circular.

En este trabajo se estudia el uso de residuos procedentes de la mina de carbón como materia prima para la obtención de puzolanas de base metacaolinita, abordando su actividad puzolánica y las propiedades físicas y mecánicas de matrices cementantes con niveles de sustitución parcial del cemento del 20 y 50 %. Asimismo, se realiza un ensayo de durabilidad con el objetivo de determinar la resistencia a la carbonatación de las pastas resultantes.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Materiales

En este trabajo se empleó un residuo de carbón (RC) procedente de la mina a cielo abierto de Santa Lucía de Gordón (Léon, España), perteneciente a la Sociedad Anónima Vasco-Leonesa. La composición química del residuo se recoge en la Tabla 1. En cuanto a la composición mineralógica, el RC está formado por las siguientes fases cristalinas, las cuales han sido cuantificadas mediante el método Rietveld [1]: cuarzo (37 %), mica (25%), calcita (17 %), caolinita (14 %), dolomita (5 %) y feldespato (2 %).

El residuo de carbón fue molido hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a 90  $\mu\text{m}$  y sometido posteriormente a un tratamiento térmico a 600 °C durante dos horas [2], dando lugar así al residuo de carbón activado (RCA), cuya composición química se encuentra en la Tabla 1.

La preparación de pastas y morteros se realizó utilizando un cemento Portland (OPC) de tipo 52.5 R (Tabla 1). Los

cementos binarios se prepararon a partir del cemento OPC mediante sustituciones parciales del mismo con RCA en dos porcentajes diferentes: 20 (RCA-20) y 50% (RCA-50) en peso. El aditivo SIKAMENT-FF, proporcionado por SIKAM (Madrid) se empleó como superplastificante.

**Tabla 1:** Composición química de los materiales de partida (% p/p)

	RC	RCA	OPC
SiO <sub>2</sub>	49.79	56.63	20.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.77	25.29	5.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.07	4.64	2.89
MnO	0.08	0.08	0.03
MgO	0.64	0.77	1.89
CaO	3.84	4.20	58.99
Na <sub>2</sub> O	0.13	0.17	0.93
SO <sub>3</sub>	0.27	0.27	4.11

### 2.1. Métodos

La actividad puzolánica del residuo ha sido evaluada en un sistema puzolana/cal aplicando un método acelerado de análisis químico [3]. Según este, se añadió 1 g de RCA a 75 mL de disolución saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> manteniéndose la mezcla a 40 °C durante un tiempo determinado, tras el cual se procedió a la determinación de la concentración de cal permanente en disolución por valoración volumétrica, pudiendo calcular a partir de esta la cantidad de cal fijada por el residuo.

Las pastas y cementos se prepararon con una relación a/c de 0.5. En el caso de los morteros se utilizó una relación 3/1 de arena/cemento. El amasado y la determinación de las resistencias

mecánicas se llevó a cabo de acuerdo con la normativa EN 196-1 [4].

La evaluación del agua de consistencia normal, los tiempos de fraguado y la estabilidad de volumen se realizó de acuerdo con la norma EN 196-3 [5].

Para el ensayo de carbonatación acelerado se prepararon 30 probetas prismáticas de 1 x 1 x 6 cm de pasta, de acuerdo con las especificaciones mencionadas anteriormente. Durante la preparación se añadieron las cantidades de aditivo superplastificante necesarias para obtener consistencias similares a las matrices de cemento de referencia. Tras ser desmoldadas, las probetas se curaron por inmersión en agua durante 28 días. Al finalizar el proceso de curado, se procedió a su secado a 40 °C durante 24 h. A continuación, las probetas se introdujeron en un recipiente a 65 % de humedad relativa. Después de un periodo de dos semanas en estas condiciones se procedió a introducir en el recipiente un flujo de CO<sub>2</sub> al 10 % de concentración durante 15 minutos, dos veces al día por un periodo de 45 días.

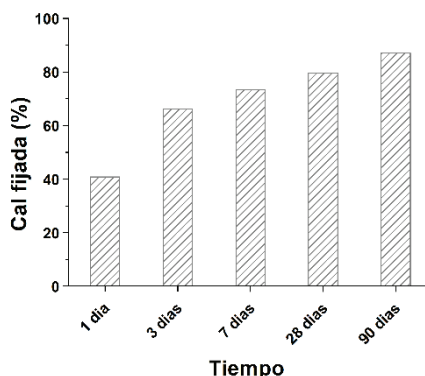
Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un analizador SATQ600 TA Instruments bajo atmósfera de nitrógeno entre 20 y 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Actividad puzolánica

La Figura 1 muestra la variación de la cantidad de cal fijada por parte del residuo con respecto a la concentración de Ca(OH)<sub>2</sub> de la disolución de partida. Como puede observarse, el RCA presenta una

elevada actividad puzolánica, siendo capaz de fijar un 40 % de cal en tan solo un día de reacción y superando el 65% al tercer día. A partir de este momento, la reacción continua su curso, aunque a menor velocidad, alcanzándose un porcentaje de cal fijada del 87 % a los 90 días de reacción.



*Figura 1: Evolución del porcentaje de cal fijada con el tiempo de reacción*

La actividad puzolánica mostrada por el residuo de carbón activado es comparable, o incluso superior, a la exhibida por arcillas metacaolínicas naturales de elevada pureza [6], o por otros residuos de base metacaolín como son los residuos papeleros [1].

#### 3.2. Propiedades físicas

Las propiedades físicas de las pastas y morteros preparados con los cementos bajo estudio se recogen en la Tabla 2. La incorporación de RCA provoca claramente un descenso en la trabajabilidad, incrementando con ello los valores de agua de consistencia normal (ACN) en un 11 y 31 % para las pastas preparadas con niveles de sustitución del 20 y el 50 %,

respectivamente. Este efecto podría ser consecuencia de la elevada avidéz por el agua, característica de los materiales arcillosos. Para compensar estas diferencias, se calcularon las cantidades de aditivo superplastificante necesarias para igualar el ACN de las pastas con RCA al exhibido por las pastas de OPC. Dichas cantidades se muestran asimismo en la Tabla 2.

En lo que respecta a los tiempos de inicio de fraguado (IF) de las pastas con aditivo, se ha podido observar que las muestras con un nivel de sustitución del 20% presentan un IF muy similar al de las pastas OPC. Por el contrario, la adición de un 50 % de RCA da lugar a una reducción del IF de 20 minutos. En cualquier caso, estos valores se encuentran por encima de los límites fijados ( $\geq 45$ -60 min) por la normativa europea EN 197-1 [7]. Por otra parte, la adición de RCA provoca un ligero incremento en la expansión (E), aunque estos valores se encuentran muy por debajo del umbral máximo permitido por la normativa europea citada anteriormente (10 mm).

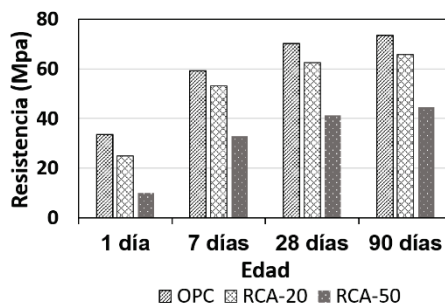
**Tabla 2:** *Propiedades físicas de las pastas y morteros*

	OPC	RCA-20	RCA-50
<b>Pastas</b>			
ACN (g)	153	169	200
Aditivo (g)	0.0	4.0	7.5
IF ( $\pm$ 5 min)	135	140	115
E (mm)	0.0	1.0	2.0
<b>Morteros</b>			
Demanda de agua (g)	225	249	292
Aditivo	0.0	4.0	5.9

De forma análoga a la observada con las pastas, los morteros presentan un incremento en la demanda de agua del 11 y el 30 % para los morteros RCA-20 y RCA-50, respectivamente, con respecto a los morteros OPC. La Tabla 2 recoge las cantidades necesarias de aditivo para obtener consistencias comparables a las del mortero OPC de referencia.

### 3.3. Resistencias mecánicas

La Figura 2 muestra los resultados de las roturas a compresión de los morteros preparados con las diferentes formulaciones, conteniendo las cantidades de aditivo superplastificante indicadas en el apartado previo. De acuerdo con estos, resulta evidente que la incorporación de RCA da lugar a una pérdida en las propiedades mecánicas de los morteros resultantes.



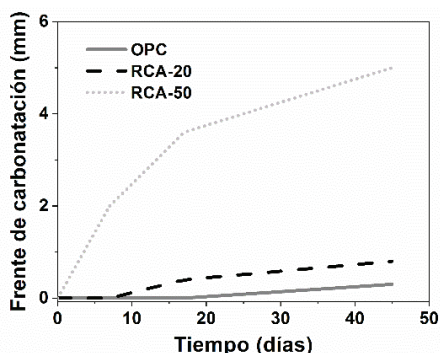
**Figura 2:** *Valores de resistencia a compresión obtenidos para los morteros bajo estudio*

Sin embargo, si observamos los valores obtenidos a 28 días, la resistencia presentada por los morteros RCA-20 es suficientemente elevada como para cumplir con las exigencias mecánicas establecidas por la norma EN 197-1 [7] para la clase de resistencia del cemento OPC de partida (52.5). No obstante, la

pérdida en la resistencia a compresión de los morteros RCA-50 es demasiado acusada, pudiendo ser únicamente descritos dentro de la clase 32.5.

### 3.4. Durabilidad: resistencia a la carbonatación

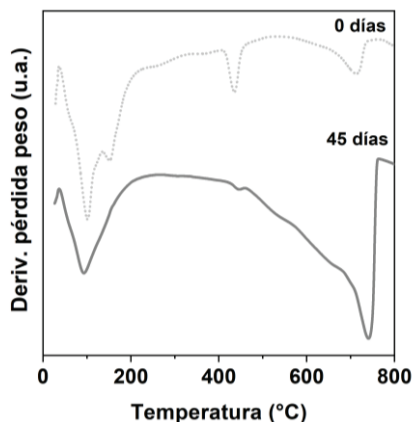
Las variaciones en el frente de carbonatación experimentadas durante el transcurso del ensayo de carbonatación acelerado se exponen en la Figura 3. Dicho frente ha sido revelado mediante la aplicación de una disolución de fenolftaleína en la sección transversal de las probetas de pasta.



**Figura 3:** Evolución del frente de carbonatación a lo largo del ensayo

Como puede comprobarse, las pastas de OPC se mantienen prácticamente inalteradas durante la mayor parte del experimento, observándose únicamente un pequeño frente de carbonatación a mayores tiempos de exposición. En las muestras de pasta de tipo RCA-20 se observa un comportamiento similar, pudiendo distinguirse una profundidad de penetración del  $\text{CO}_2$  ligeramente superior a la mostrada por las pastas de OPC. Por el contrario, el efecto de la exposición al

$\text{CO}_2$  en las pastas RCA-50 es notorio incluso a tiempos de exposición tempranos y llega a afectar prácticamente a toda la sección transversal de la probeta al finalizar el experimento.



**Figura 4:** Derivada de la curva termogravimétrica de las pastas RCA-50

Con el objetivo de comprender los cambios que tienen lugar en la composición de las muestras como resultado del ensayo de carbonatación, se han realizado determinaciones termogravimétricas sobre las pastas al inicio y al final del experimento. La Figura 4 muestra, a modo de ejemplo, las derivadas de las curvas termogravimétricas de las muestras RCA-50. En estas se pueden diferenciar tres regiones: i) el rango comprendido entre 50 y 300 °C, derivado de la deshidroxilación de las fases hidratadas del cemento como etringita, geles C-S-H o aluminatos cálcicos hidratados; ii) el pico situado a 400-500 °C, característico de la deshidroxilación de la portlandita y iii) la zona comprendida entre 600 y 750 °C, resultante de la descomposición de los

carbonatos [8]. A partir de las pérdidas de peso asociadas a la segunda y tercera región, se ha calculado el contenido de portlandita y calcita en las muestras. Los resultados se recogen en la Tabla 3.

Las pastas de OPC experimentan únicamente una leve disminución en el contenido de portlandita tras el periodo de exposición a CO<sub>2</sub>. No obstante, esta pérdida se incrementa con la incorporación de cantidades crecientes de RCA, observándose así una reducción de la concentración de portlandita de aproximadamente el 16 % para las pastas RCA-20 y del 47 % para las pastas RCA-50. Al mismo tiempo, se observa un incremento en la concentración de calcita en todos los casos tras 45 días de exposición evidenciando así la reacción de la portlandita con el dióxido de carbono para dar lugar a la formación de carbonatos.

**Tabla 3:** Concentración (%) inicial y final de portlandita y calcita calculada por termogravimetría

	OPC	RCA-20	RCA-50
<b>Portlandita</b>			
0 días	14.5	13.0	6.6
45 días	13.7	10.9	3.5
<b>Calcita</b>			
0 días	6.5	6.7	6.1
45 días	13.7	10.6	30.7

Cabe destacar que las muestras de RCA-50 parten de un contenido en portlandita muy inferior al del resto de muestras bajo estudio, a consecuencia del consumo de esta por parte del residuo durante la reacción puzolánica, lo cual es sabido que facilita el avance del frente de

carbonatación, acelerando el proceso [9]. Sin embargo, a pesar del bajo nivel inicial de portlandita, las mayores concentraciones de calcita al finalizar el periodo de exposición se encuentran en las pastas RCA-50, en donde se alcanza una concentración de calcita cinco veces superior a la de partida. Este hecho sugiere que, para este nivel de sustitución, el dióxido de carbono tiene un efecto no solamente en la portlandita, sino en otras fases susceptibles de ser carbonatadas, como la etringita o los geles C-S-H.

#### 4. CONCLUSIONES

Del presente trabajo se puede extraer las siguientes conclusiones:

1. El RC activado a 600 °C/2h muestra una actividad puzolánica comparable a la mostrada por metacaolines de alta pureza.
2. Los cementos binarios cumplen las exigencias de tiempos de fraguado y expansión establecidas por la normativa europea.
3. La adición de RCA tiene un efecto negativo en la resistencia a compresión de los morteros resultantes, reduciendo su clasificación a 32.5 MPa en el caso de RCA-50.
4. Las pastas de cemento de tipo RCA-20 presentan una buena resistencia a la carbonatación, comparable a la de las pastas OPC. No obstante, las probetas RCA-50 muestran severos signos de carbonatación tras 45 días de exposición al CO<sub>2</sub> en las



condiciones ensayadas.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (MINECO/FEDER) [ref. BIA-2015-65558-C3-1,2,3-R], así como por el Subprograma Estatal de Formación y el Fondo Social Europeo [BES-2016-078454]. Los autores agradecen también a la Sociedad Anónima Hullera Vasco-Leonesa, Silka (Madrid) y al IECA por el apoyo recibido.

## REFERENCIAS

- [1] R. García *et al.*, "Mineralogical study of calcined coal waste in a pozzolan/Ca(OH)<sub>2</sub> system," *Appl. Clay Sci.*, vol. 108, pp. 45–54, 2015. [DOI:10.1016/j.clay.2015.02.014]
- [2] R. Vigil de la Villa, M. Frías, R. García-Giménez, S. Martínez-Ramírez, and L. Fernández-Carrasco, "Chemical and mineral transformations that occur in mine waste and washery rejects during pre-utilization calcination," *International Journal of Coal Geology*, vol. 132, pp. 123–130, 2014. [DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2014.07.014]
- [3] M. Frías, R. García, R. Vigil, and S. Ferreira, "Calcination of art paper sludge waste for the use as a supplementary cementing material," *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 1–2, pp. 189–193, 2008. [DOI: 10.1016/j.clay.2008.01.013]
- [4] CEN-CENELEC, *European Standard EN 196-1. Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength*. Brussels, Belgium, 2005.
- [5] CEN-CENELEC, *European Standard EN 196-3:2016. Methods of testing cement-Part 3: determination of setting times and soundness*. Brussels, Belgium, 2016.
- [6] R. V. de la Villa, R. García, S. Martínez-Ramírez, and M. Frías, "Effects of calcination temperature and the addition of ZnO on coal waste activation: A mineralogical and morphological evolution," *Appl. Clay Sci.*, vol. 150, pp. 1–9, 2017. [DOI:10.1016/j.clay.2017.08.031]
- [7] CEN-CENELEC, *European Standard EN 197-1:2011. Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements*. Brussels, Belgium, 2011.
- [8] M. Frías and S. Goñi, "Accelerated carbonation effect on behaviour of ternary Portland cements," *Compos. Part B Eng.*, vol. 48, pp. 122–128, May 2013. [DOI: 10.1016/J.COMPOSITESB.2012.12.008]
- [9] B. Šavija and M. Luković, "Carbonation of cement paste: understanding, challenges, and opportunities," *Constr. Build. Mater.*, vol. 117, pp. 285–301, Jan. 2016. [DOI: doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.138]